

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05249662 A**

(43) Date of publication of application: **28.09.93**

(51) Int. Cl. **G03F 7/004**  
**G03F 7/004**  
**G03F 7/004**  
**G03F 7/028**  
**G03F 7/032**  
**G03F 7/30**  
**G03F 7/38**

(21) Application number: **04304792**

(22) Date of filing: **16.10.92**

(30) Priority: **17.10.91 US 91 778729**

(71) Applicant: **SHIPLEY CO INC**

(72) Inventor: **THACKERAY JAMES W**  
**LAMOLA ANGELO A**

**(54) RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, AND ITS PRODUCTION**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a relief image having improved resolution by using a resin binder, an acid generator compound and a complexing polar compound as components of the composition.

**CONSTITUTION:** This composition is produced by adding a polar compound to a radiation-sensitive composition such as photoresist. This method comprises coating a substrate with a layer of the composition thus produced, exposing the composition layer to actinic radiation to form a latent image contg. an acid moiety complexed with

the polar compound and to generate an acid in an amount sufficient for activation from the resulting complex by treating the composition layer. At this time, this polar compound effectively functions as a base and has at least one moiety capable of complexing a photo-generated acid at room temp., namely, a useful polar compound (polar oxide) has at least one moiety capable of forming a complex together with a photo-generated acid and this complex is required to release acid in an amount sufficient for activation and to cause a desired acidcatalytic reaction, at the time of heating the complex to a baking temp. after the exposure to radiation.

**COPYRIGHT: (C)1993,JPO**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-249662

(43)公開日 平成5年(1993)9月28日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 1 5			
	5 0 1			
	5 0 3			
7/028				
7/032				

審査請求 未請求 請求項の数16(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-304792	(71)出願人	591142895 シツブライ・カンパニー・インコーポレイ テッド アメリカ合衆国、マサチューセッツ・ 02162、ニュートン、ワシントン・ストリ ート・2300
(22)出願日	平成4年(1992)10月16日	(72)発明者	ジェイムズ・ダブリュ・サツカリー アメリカ合衆国、マサチューセッツ・ 02184、ブレイントリー、アツシュ・スト リート・45
(31)優先権主張番号	7 7 8 7 2 9	(74)代理人	弁理士 川口 義雄 (外2名)
(32)優先日	1991年10月17日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 放射感受性の組成物及び方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は解像度を向上したレリーフ像を得る、放射感受性組成物及び方法を提供する。

【構成】 極性化合物を放射線感受性組成物に添加して、その組成物の層を支持体に塗布する。組成物層を活性化放射に露光し、それにより極性化合物で錯化された酸部分の分布を含む潜像を発生させる。露光した組成物層を処理して活性化量の酸を得て、光発生酸の拡散を制御する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂結合剤、酸発生剤化合物、及び錯化する極性化合物から成る、放射感受性組成物。

【請求項2】 極性化合物が、エーテル、エステル、アミド及びアミンから成るグループから選択される1つ以上の部分を含む、請求項1の組成物。

【請求項3】 極性化合物がアミンである、請求項1の組成物。

【請求項4】 フェノール基剤ポリマー、アミン基剤架橋剤及び錯化アミンから成る、請求項1の組成物。

【請求項5】 極性化合物が約8.0以下のpKaを有する、請求項1の組成物。

【請求項6】 極性化合物を組成物に添加することから成り、その極性化合物が約8.0以下のpKaを有する、光酸を発生する組成物解像度の向上方法。

【請求項7】 極性化合物が錯化極性化合物である、請求項6の方法。

【請求項8】 (a) 極性化合物を組成物に添加して、その組成物の層を支持体に塗布すること、

(b) 組成物層を活性化放射に露光し、それにより極性化合物と錯化した酸部分を含む潜像を発生すること、及び

(c) 露光した組成物層を処理して活性化量の酸を得ること、から成る、光酸発生組成物の酸拡散の制御方法。

【請求項9】 露光した組成物層が、活性化量の酸を得るのに十分な温度に加熱することにより処理される、請求項8の方法。

【請求項10】 露光ステップに先立ち、組成物層をベーキングして溶媒を除去すると同時に、有効量の極性化合物がレジスト層に配されて残留することを更に含む、請求項8の方法。

【請求項11】 極性化合物がエーテル、エステル、アミド及びアミンから成るグループから選択される1つ以上の部分を含む、請求項8の方法。

【請求項12】 極性化合物が錯化極性化合物である、請求項8の方法。

【請求項13】 極性化合物が約8.0以下のpKaを有する化合物である、請求項8の方法。

【請求項14】 極性化合物が約4.0以下のpKaを有する、請求項8の方法。

【請求項15】 組成物がフェノール基剤樹脂、アミン基剤架橋剤及び酸発生剤化合物から成る陰画作用フォトリソグレイである、請求項8の方法。

【請求項16】 (a) 放射感受性組成物の層を支持体に塗布し、その組成物が樹脂結合剤、酸発生剤化合物及び錯化極性化合物であること、及び (b) 支持体上の組成物層を露光して現像し、レリーフ像を得ること、から成る、レリーフ像の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は解像度を向上したレリーフ像を提供するフォトリソグレイのような放射感受性組成物に関する。更に詳細には、本発明は、光酸を発生する組成物を処理して、解像度の向上したレリーフ像を提供し、かつ光発生酸の拡散を制御する新規手段から成る組成物及び方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フォトリソグレイは画像を支持体に転写するために使用する感光性フィルムを形成するために使用される。フォトリソグレイの塗膜を支持体上に形成した後、塗膜をフォトリソマスクを介して活性化放射線源に選択的に露光する。フォトリソマスクは活性化放射に不透明な区域と活性化放射に透明な他の区域を有する。活性化放射に対する露光はフォトリソ塗膜の光誘起化学的変換をもたらす、それによりフォトリソマスクのパターンをレジスト塗布支持体に転写する。露光に続いて、フォトリソグレイを現像し、支持体の選択的加工を許容するレリーフ像を提供する。

【0003】 フォトリソグレイは陽画作用又は陰画作用のいずれにすることもできる。大抵の陰画フォトリソグレイでは、活性化放射に露光される塗布層部分は光活性化化合物とレジスト組成物の重合性試薬の間の反応で重合又は架橋する。その結果、露光塗布部分は未露光部分より現像液に溶解性が低くなる。陽画作用フォトリソグレイでは、露光部分は現像液に溶解性を更に大きく変えられると共に、露光されない部分は現像剤に溶解性の比較的低いまま残る。

【0004】 フォトリソグレイ塗膜の現像に次いで、現像により露出した支持体の部分は、たとえば化学エッチング又は化学めっきにより改質し得る。慣用のフォトリソグレイの歴史的背景、型式及び加工については、DeForest, Photoresist Materials and Processes McGraw-Hill Book Company, ニューヨーク、第2章、1975年、及びMorean, Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials, Plenum Press, ニューヨーク、第2章及び第4章、1988年、に記載されている。両書とも、フォトリソグレイ組成物と、それらを製造及び使用する方法についての教示を本書に含めるものとする。

【0005】 大抵の市販フォトリソグレイ製剤は、陽画、陰画の両方とも、フィルム形成樹脂結合剤と放射感受性成分から成る。使用されているフィルム形成結合剤の多くはフェノール樹脂である。たとえば、現在市販品で使用されている大抵の陽画作用フォトリソグレイはノボラック樹脂とナフトキノンジアジドスルホン酸エステル光活性化化合物から成り、そのノボラック樹脂はホルムアルデヒドとフェノールの反応生成物である。このようなフォトリソグレイの例は米国特許第4,377,631号及び第4,404,272号に開示されており、両方とも引用により本書中に含めるものとする。もう1つの種類の陽画作用フォトリソグレイは、ポリ(ビニルフェノール)とナフトキノンジ

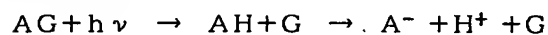
アジド酸エステルから成る。これらのフォトレジストの例は、米国特許第3,869,292号及び第4,439,516号に開示され、両方とも引用により本書に含める。

【0006】多数の陰画作用フォトレジストもフェノール樹脂をレジストのフィルム形成成分として利用する。たとえば、高解像度深-UVリソグラフィーに特に有用なフォトレジスト組成物は選択的波長の放射に感受性のある光酸発生剤、架橋剤及びフェノール系酸硬化高分子結合剤の使用に基づいて開発された。これらの系では、放射線を使用して光酸発生剤を開裂し、これにより強酸性環境を作り出す。後続の加熱（「露光後バーク」と呼ばれる加工ステップ）の後、発生した酸は架橋剤を活性化してフェノール結合剤と反応させ、それにより塩基不溶性陰画像（陰画調レジスト）を形成する。酸は架橋剤に対する触媒として作用し、即ち、フィルム中に発生する酸の単位毎に多数の架橋を起させる。これらの酸硬化レジストのように、酸触媒に依存するレジストは、一般に「化学増幅フェトレジスト」として分類されている。

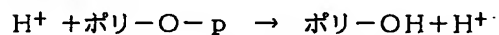
【0007】触媒架橋のほかに、他の化学増幅機構、たとえば触媒脱保護が知られている。このような系の例は、フェノール樹脂、照射時に酸を発生する放射感受性成分、及びそれ自体は感光性ではないが、酸触媒脱保護反応で化学的に分解する溶解抑制剤から成る陽画調レジストである。前記の陰画作用方式についてと同様に、酸触媒は触媒作用により、露光後バーク中加熱により脱保護反応の系統を誘発する。

【0008】更に詳しくは、脱保護過程は下記式により表すことができる：即ち

酸発生反応



脱保護反応



前記反応中、酸発生剤（AG）分子は光子（ $h\nu$ ）の吸収の時、即ち、活性化放射に対する露光の時、強酸（AH）に変換される。酸プロトンは保護ポリマー（ポリ-O-p、そのポリ-Oはヒドロキシル置換ポリマーであり、pは保護基である）の所望の脱保護反応をもたらして脱保護ポリマー（ポリ-OH）を提供し、その速度は、酸濃度 $[H^+]$ 、温度、ポリマーマトリックスHの酸の拡散速度及び方法実施環境の関数である。架橋機構は同様に作用し、酸プロトンが架橋剤と組成物の反応性ポリマーの間の反応に影響を与える。

【0009】図形画像の十分な解像度は、放射で発生した酸濃度 $[H^+]$ が、組成物の層の露光領域内で実質的に一定に保たれることを一般に必要とする。露光方法は情報を光装置（phototool）と露光放射によりレジスト塗膜層に転写することにより潜像を明確にする。この情報は光発生酸としてレジスト中に貯蔵される。この情報

（即ち、酸）がレジストの未露光領域へ、又は支持体若しくは環境へ失われることは、転写像の解像度を低下し

得る。

【0010】化学増幅レジストでは、十分な触媒変換が生じて所要の光作用速度となるように光発生酸が十分に拡散することが一般に重要である。他方で、前記のように、光発生酸の拡散を限定して塗膜層の露光領域から情報損失を避けることも重要である。しかしながら、これらの2つの目的の間の均衡を図ることは困難である。光発生酸はフォトレジスト塗膜層の未露光領域へ、又は環境若しくは支持体へ拡散する傾向があることがしばしばある。露光後バーク中における、後続の加熱の時、酸が拡散した未露光領域に酸触媒反応が起って、図面画像の解像度を落す。

【0011】露光フォトレジスト層を通る酸の拡散を制御する方法にはポリマーマトリックスの設計変更が含まれていて、大きい分子を用意して光で発生するプロトンの運動を遅くするとか、大きい酸分子を発生する光酸化化合物の大きい分子を組込む。大きい分子を用いると、化学増幅プロセス用の触媒サイクルの数を減らし、レジストの感受性を下げるという欠点がある。

【0012】酸拡散を制御するもう1つの方法は、露光と露光後バークの間の時間を限定することであった。これらは、光装置とペーキング装置の間の比較的精巧で更に費用のかかる入れ替えを必要とし得る。

【0013】

【発明の概要】本発明は、放射感受性組成物及びこのような組成物を処理する方法を提供し、放射感受性組成物のレリーフ像の解像度を向上する方法及び光発生酸の拡散を制御する方法を含む。本発明組成物には種々の型の樹脂マトリックス系を含有し得、露光後滞留時間中の酸拡散の結果によるコントラストの損失を効果的に制御する手段を含む。組成物はフェノール基剤樹脂系を含むことが好ましい。本書の用語「酸発生剤」とは活性化放射に露光した場合酸を発生することができる化合物を称する。

【0014】本発明は、光酸発生組成物に対するある種の極性化合物の添加が前記組成物中に図形化された画像の解像度の向上をもたらすという発見に基づく。このような極性化合物の添加は、極性化合物と光発生酸の錯体の形成を生じると考えられる。適切な極性化合物を選択することにより、活性化量の酸が露光後バーク中に錯体から放出されて、所望の酸触媒反応（たとえば、脱保護又は架橋）を生じさせる。光発生酸を極性化合物を用いて錯化することにより、露光領域から生じる酸の拡散を防止し又は少くとも著しく抑制する。従って、本発明は、特に処理に際し画像化と露光後バークの間に間隔をあける場合、先行方式よりも図形化像の解像度を向上する。

【0015】このように1つの態様として本発明は、光酸発生組成物に適当な極性化合物を添加することから成る、光酸発生組成物の処理方法を提供する。もう1つの

10

20

30

40

50

態様では本発明はフォトレジストのような放射感受性組成物に極性化合物を添加して、組成物の層を支持体に塗布し、組成物層を活性化放射に露光して、それにより極性化合物と錯化した酸部分を含む潜像を発生させて、露光した組成物層を処理し錯体から活性化量の酸を生じる方法を提供する。露光組成物は活性化量の酸を提供するのに十分な温度まで層を加熱して処理するのが好ましい。

【0016】極性化合物は塩基として役立ち、且つ光発生酸と室温で錯化することができる、1つ以上の部分を有する。アミンは好ましい部分である。極性化合物はレジスト及びレジスト加工条件と両立しなければならない。たとえば、有効量の極性化合物が、露光前の軽いベークの後、放射感受性組成物中に好ましくは残留しなければならない。更に、極性化合物は、露光後ベーク中、活性化量の酸が形成錯体から放出されるように、適切なpKaを有しなければならない。極性化合物が高過ぎるpKa値を有する場合は、露光後ベークで十分な酸が酸-極性化合物錯塩から放出され得ず、それにより所望の酸触媒反応を抑制又は防止する。後記に論じるように、極性化合物の有効量は極性化合物の塩基度と共に変化することができる。

【0017】本発明の組成物を塗布した支持体から成る新規製造物をも提供する。

【0018】本書の用語「活性化量の酸」とは、光酸発生組成物の塗膜層の露光領域の実質上全部で所望反応

(たとえば脱保護又は架橋結合)の触媒作用をなし、それにより塗膜層の露光領域と未露光領域の間に十分な溶解度格差を生じて現像時にレリーフ像を得るために足る量の酸を意味する。

【0019】本書の用語「橋かけ」及び「架橋結合」とは、現像剤溶解度の低下を生じる、本発明組成物の架橋剤反応を言う。たとえばこの用語は架橋剤と多数のヒドロキシル位との反応や、架橋剤と単一のヒドロキシル位の反応のように、フェノール基剤ポリマーの遊離フェノール性ヒドロキシル位の数減少する反応を言うが、これに限定されるものではない。

【0020】

【本発明の詳細】本発明に有用な極性化合物は、光発生酸と錯化することができる1個以上の部分を有することを特徴とする。極性化合物と酸の錯体は露光後ベークの温度で加熱する場合活性化量の酸を放出して所望の酸触媒反応を生じさせなければならない。典型的には露光後ベーク温度は約50°以上の範囲になる。このため、光発生酸と極性化合物の錯体は約50℃以上で活性化量の酸を放出するのが適当である。80℃、100℃、110℃、120℃、140℃又はそれ以上の露光後ベークは普通であり、従ってこれらのいずれかの温度以上での活性化量の酸の放出が適合することができる。

【0021】液体感光組成物を表面に塗布した後露光前

ベークを行って溶媒を除去するのが普通である。このような露光前ベークは90℃以下の温度で行うのが典型的である。このように、十分な量の極性化合物が放射感受性組成物の内部に配置されたまま、このような露光前ベーク温度で揮発しないで残留し、有効量の極性化合物が存在して画像化中発生する酸と錯化することが好ましい。

【0022】本発明の極性化合物は1個以上の極性官能基を含むので、化合物は十分塩基性であって光発生酸と錯化する。適当な極性官能基には、たとえば、エーテル、エステル、アミド(アセトアミド及び尿素のようなN-置換アミド及びN-非置換アミドを包含する)及びアミンが挙げられる。アミンは好ましい極性部分であることが見出されている。

【0023】光発生酸-極性化合物錯体が露光後ベーク温度の間に活性化量の酸を放出するには、極性化合物のpKaが十分低くなければならない。本書の用語「pKa」は技術上認められている意味で使用される。即ちpKaは大体室温での水溶液中の極性化合物の解離定数の $-\log$ (10を底とする)である。

【0024】十分に高温の露光後ベークが使用され、極性化合物-光発生酸錯体から活性化量の酸を放出する条件で、約8.0より大きいpKaを有する極性化合物が適合できる(たとえば約9.0以下のpKa)けれども、極性化合物のpKaが約8.0以下の場合効果的な結果は達成することができる。好ましくは約7.0以下のpKa、更に好ましくは約4.0以下、更になお好ましくは約3.2以下のpKaを示す極性化合物を使用する。しかしながら、本発明の極性化合物が典型的に使用される環境、即ち有機基剤光酸発生組成物は、前記pKa値が決定される水溶液とは異なることを重視しなければならない。このため、前記の好ましい範囲より幾分はずれるpKa値を有する極性化合物も本発明の目的に適合し得る。

【0025】光発生酸と極性化合物の錯体を形成するために、光酸発生組成物に添加する必要がある極性化合物の量は、極性化合物の塩基性度が弱い程、相対的に大きくなることも重視しなければならない。反対に、極性化合物の塩基性度が強い程、光発生酸と極性化合物の錯体を形成するためには相対的に更に低い濃度の極性化合物が要求され、有効な結果、たとえば組成物の図形化像の解像度の向上を実現するため、光酸発生組成物に相対的に更に少量の極性化合物を添加することができる。

【0026】前記に示したように、アミンは好ましい極性化合物である。適当なアミンとしては、たとえば4-(p-アミノベンゾイル)アニリン、4-ベンジルアニリン、2-ブロモアニリン、o-クロロアニリン、m-クロロアニリン、3,5-ジブロモアニリン、2,4-ジクロロアニリン、N,N-ジメチル-3-ニトロアニリン、2-フルオロアニリン、2-ヨードアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2-アミノ安息香酸、4-アミノアゾベンゼン、4-ジメチルアミノ

アゾベンゼン、*n*-ジフェニルアミン及びフェニルグリシンのようなフェニル置換アミンを含むアリール置換アミン、ニコチン、3-アセチルピペリジン、プロリン、ヒドロキシプロリン、2-アミノ-4-ヒドロキシピペリジン、プリン、8-ヒドロキシプリン、ピラジン、2-メチルピラジン、メチルアミノピラジン、ピリダジン、2-アミノピリミジン、2-アミノ-5-ニトロピリミジン、3-ブプロモピリジン、3-クロロピリジン、2-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、キナゾリン、8-カルボキシキノリン、キノリン、チアゾール及びトリプトファンのような環式アミン(窒素含有芳香族を含む)、並びにアルギニン、アスパラギン酸、ベタイン、グリシル-2-アミノ-*n*-酪酸、シスチン、1-グルタミン酸、グリシン、グリシルグリシン、グリシルグリシルグリシン、ロイシルグリシン、メチルグリシン、*n*-プロピルグリシン、テトラグリシルグリシン、ヘキサメチレンジアミン、ヒスチジン、カルノシン、2-アミノイソ酪酸、イソロイシン、ロイシン、グリシルロイシン、ノルロイシン、オルニチン、セリン、トレオニン、メチオニン、グリシルアラニン、メトキシアラニン及びトレオニンのような脂肪族アミン及び置換脂肪族アミン(カルボキシ置換脂肪族アミンを含む)が挙げられる。

【0027】比較的に強い塩基は、光発生酸と非常に強い錯体を形成することができ、従って、このような塩基の使用は典型的な露出後バーク温度で活性化量の塩基の放出を防止することができる。従って、本発明の目的に適合性の低い極性化合物は比較的に強い塩基であって、光発生酸と錯化する場合典型的な露出後バーク温度では活性化量の酸を提供しない。たとえば約9.0以上のpKaを有する塩基は本発明の目的に適性が低く、そこで本発明の好ましい実施態様から除外する。約10.0以上、又は11.0以上のpKaを有する極性化合物は適性がなおさら低く、このような強塩基は本発明の方法には有用性が限定されていて、従って本発明の好ましい実施態様からやはり除外される。このように適性の低い強塩基性化合物には、たとえば、トリエチルアミンのようなトリアルキルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘプチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン及びノニルアミンのようなモノアルキルアミン、並びにトリメチルイミジン、2-アミノエチルベンゼン、ジメチルグリシン及びトリアミノプロパンのような他の強塩基が挙げられる。

【0028】本発明の極性化合物は陽画作用及び陰画作用フォトレジストを含む、陽画作用及び陰画作用の両方の放射感受性組成物に使用し得る。陽画調組成物は、一般に樹脂結合剤と酸発生化合物から成る二成分系に基づく。好ましい樹脂結合剤はフェノール基剤ポリマーである。陰画調組成物は樹脂結合剤、酸発生剤化合物及び架橋剤から成る三成分系が典型的である。既に論じたよう

に、陰画レジストについては、光発生酸が架橋剤とフェノール基剤樹脂のような反応性水素含有材料の間の反応の触媒作用をする。

【0029】これらの酸発生組成物に有用なフェノール基剤ポリマーは当業界で公知であって、ノボラック及びポリ(ビニルフェノール)樹脂と、スチレン及び $\alpha$ -メチルスチレンと前記樹脂のコポリマーから成るのが典型的である。ノボラック樹脂はフェノール、ナフトール、又はクレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、イソプロピルメトキシフェノール、クロロフェノール、ブロモフェノール、レゾルシノールのような置換フェノール、ナフトール、クロロナフトール、ブromoナフトール、又はヒドロキノンとホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラルアクロレイン等との熱可塑性縮合物である。適当なノボラック樹脂は米国特許第3,148,983号、第4,404,357号、第4,115,128号、第4,377,631号、第4,423,138号及び第4,424,315号に開示され、それらの開示を引用により本書に含めるものとする。

【0030】ポリ(ビニルフェノール)樹脂は陽イオン触媒の存在下に対応するモノマーのブロック重合、乳化重合、又は溶液重合により形成し得る熱可塑性ポリマーである。ポリ(ビニルフェノール)樹脂の製造に有用なビニルフェノールは、たとえば市販のクマリン又は置換クマリンの加水分解に続いて、得られるヒドロキシ珪皮酸の脱炭酸反応により製造し得る。有用なビニルフェノールは対応するヒドロキシアルキルフェノールの脱水によるか又は置換若しくは非置換のヒドロキシベンズアルデヒドとアロン酸の反応から得られるヒドロキシ珪皮酸の脱炭酸反応によっても製造し得る。このようなビニルフェノールから製造される好ましいポリ(ビニルフェノール)樹脂は約2,000〜約100,000ダルトンの分子量範囲を有する。

【0031】本発明の放射感受性組成物に好ましいもう1つのフェノール基剤樹脂は、ノボラック樹脂とポリ(ビニルフェノール)樹脂に構造の類似する、フェノールと非芳香族環式アルコールのコポリマーである。このようなコポリマーは活性化放射に対し比較的大きい透過度を有する放射感受性組成物を提供する。これらのコポリマー幾つかの方法で形成し得る。たとえば、ポリ(ビニルフェノール)樹脂の慣用の製造法では、環式アルコールを反応混合物に重合反応中添加し得、その後で重合を通常の方法で行う。環式アルコールは脂肪族が好ましいが、1個又は2個の二重結合を含有し得る。たとえば樹脂がポリ(ビニルフェノール)である場合、モノマーはビニルシクロヘキサノールである。

【0032】コポリマーの形成の好ましい方法は予備形成ノボラック樹脂又は予備形成ポリ(ビニルフェノール)樹脂の水素化から成る。水素化はたとえば白金又はパラジウム被覆炭素担体のような還元触媒上、又は好ま



しくは高温高压でラネーニッケル上にフェノール樹脂の溶液を通過させることにより技術的に認められた水素化操作を使用して行い得る。個々の条件は水素化されるポリマーに応じて変る。更に詳細には、ポリマーをエチルアルコール又は酢酸のような適当な溶媒に溶解し、次いで溶液を微粉化したラネーニッケル触媒と接触して、約50~300気圧以上の圧力で約100~300℃の温度に反応させる。微粉化したニッケル触媒は水素化される樹脂に応じてシリカ担持ニッケル、アルミナ担持ニッケル又は炭素担持ニッケル触媒であり得る。水素化はフェノール単位の若干の二重結合を還元して、使用反応条件に応じた百分率でポリマー中にランダムに散在するフェノール系アルコールと環式アルコールのランダムコポリマーを生じると考えられる。

【0033】ポリマーの環式アルコール単位のモル百分率は、活性化放射に対する組成物の露光に続いて放射感受性組成物の現像が防止される水準を越えてはならない。それで、ポリマーは大部分の割合のフェノール単位と少しの割合の環式アルコール単位を有するのが好ましく、更に好ましくは環式アルコール単位がポリマー結合剤の約1モル%から30モル%まで、なお更に好ましくはポリマーの約5モル%から15モル%まで変る。

【0034】本発明の実施に適当な他の樹脂には、酸に不安定な側鎖官能基を有するポリスチレンから製造されるポリマーが挙げられる。有用なポリマーの例には、米国特許第4,931,379号及び第4,939,070号に開示されたものが挙げられ、両方とも引用により本書に含めるものとする。反復性の側基を有するビニルポリマーも有用であって、米国特許第4,491,628号に開示されており、引用により本書に含めるものとする。

【0035】もう1つの適当な樹脂は、引用により本書に含める米国特許第4,246,374号により製造されるポリグルタルイミドであって、約1000~約100,000の範囲の重量平均分子量を有し、水性塩基に可溶性であってNH又はアンモニア形の窒素原子を少くとも40重量%含有する。

【0036】本発明の使用に適するもう1つの樹脂結合剤は部分シリル化されるフェノール基剤ポリマーである。好ましいシリル化ポリマーは米国特許第4,791,171号に開示され、引用によりその内容を本書に含めるものとする。この特許は、適当な有機珪素化合物を用いてポリ(ビニルフェノール)のフェノール性水酸基部分を誘導体化して製造される部分シリル化ポリ(ビニルフェノール)ポリマーを開示している。このような誘導体化は、たとえばポリ(ビニルフェノール)と適当な離脱基を有する有機珪素化合物、たとえばトリメチルシリルメチルクロリド、ープロミド、ーメシラート又はートシラート；トリメチルシリルクロリド、ープロミド、ーシアニド又はメシラート；フェニルジメチルシリルクロリド；又はーブチルジメチルシリルクロリドの縮合に

より達成することができる。

【0037】陽画調放射感受性組成物には、好ましい酸発生剤は、Kosar, Light Sensitive Systems, John & Sons, 1965年、343~352ページにより開示されたようなナフトキノンジアジドスルホン酸エステルであって、引用によりその内容を本書に含めるものとする。このグループの酸発生剤は可視光線からX線までの範囲の種々の波長の放射線に応じて酸を形成する。そのため、選択される発生剤化合物は一部は露光に使用される波長に左右される。適切な酸発生剤を選択することにより、深UV、Eビーム、レーザー又はフォトレジストを画像化するために慣用される他の活性化放射のどれによっても画像化することができる。特別に好ましい酸発生剤には2, 1, 4-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステルと2, 1, 5-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステルが挙げられる。

【0038】オニウム塩も本発明組成物に使用するため適当な酸発生剤である。弱い求核性陰イオンを有するオニウム塩は特に適当である。このような陰イオンの例は2価~7価の金属又は非金属、たとえばSb, Sn, Fe, Bi, Al, Ga, In, Ti, Zr, Sc, D, Cr, Hf及びCu並びにB, P及びAsのハロゲン錯陰イオンである。適当なオニウム塩の例はジアリールジアソニウム塩及び周期表の5A及びB族、6A及びB族並びに7族のオニウム塩、たとえば、ハロニウム塩、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩及びアルソニウム塩、芳香族スルホニウム塩及びスルホキシニウム塩又はセレニウム塩である。適当な好ましいオニウム塩の例は米国特許第4,442,197号、第4,603,101号、及び第4,624,912号に見出すことができ、すべての特許を引用により本書に含めるものとする。

【0039】本発明組成物に有用な酸発生剤の特に適当なグループはヨードニウム塩である。このような塩の好ましいグループは、たとえば引用により本書に含める米国特許第4,683,317号に開示される、アリールヨードソトシラートとアリールケトンの縮合により得られる塩である。

【0040】他の有用な酸発生剤としてはニトロベンジルエステルの同族及びs-トリアジン誘導体が挙げられる。適当なs-トリアジン酸発生剤はたとえば、引用により本書に含める米国特許第4,189,323号に開示されている。

【0041】組成物の露光塗膜層の溶解を更に制御するための、本発明の放射感受性組成物に溶解抑制剤化合物をも添加し得る。適当な溶解抑制剤化合物には、たとえばーブチルオキシカルボナトービスフェノールA及びーブチルアセトキシービスフェノールAが挙げられる。溶解抑制剤化合物は放射感受性組成物の全固形分の約5~10重量%の濃度で適当に使用し得る。

【0042】前記のように、陰画酸硬化レジスト系は、

光発生酸が架橋剤と反応性水素含有材料たとえばフェノール基剤樹脂の間の反応に触媒作用をする3つの成分から成るのが一般的である。前記樹脂の全部が本発明の陰画作用組成物の反応性水素含有材料として適当である。前記のノボラック及びポリ(ビニルフェノール)樹脂が好ましい。陰画調組成物として特に好ましい樹脂は、フェノール性アルコールと環式アルコールの両方を含有する前記のフェノール基剤ポリマーである。

【0043】陰画レジスト系では、アミン基剤架橋剤が好ましい。適当なアミン含有架橋剤には尿素-ホルムアルデヒド、メラミン-ホルムアルデヒド、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド、グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂及びそれらの組合せが挙げられる。他の適当なアミン基剤架橋剤としてはAmerican Cyanamid Companyの製造するCymel(登録商標)300、301、303、350、370、380、1116及び1130のようなメラミン、Cymel(登録商標)1123及び1125のようなベンゾグアナミン樹脂並びに尿素基剤樹脂Beetle(登録商標)60、65及び80が挙げられる。沢山の同様なアミン基剤化合物が現在いろいろの供給業者から市販されている。当業者の知っているように、高分子アミン基剤樹脂はアルコール含有溶液中アクリルアミド若しくはメタクリルアミドコポリマーとホルムアルデヒドの反応により、又は代りにN-アルコキシメチルアクリルアミド若しくはメタクリルアミドと他の適当なモノマーの共重合により製造し得る。

【0044】前記の架橋剤中、メラミンが好ましく、前記したCymel樹脂のようなヘキサアルコキシメチルメラミンは特に好ましい。

【0045】アミン基剤架橋剤とフェノール基剤ポリマーは酸発生剤と一緒に使用する。非イオン有機酸発生剤は本発明の陰画作用組成物に特に適当である。特に好ましい非イオン有機酸発生剤は、たとえば、1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン(DDT)、1, 1-ビス[p-メトキシフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン(メトキシクロル(登録商標))、1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサプロモシクロドデカン、1, 10-ジプロモデカン、1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2-ジクロロエタン、4, 4'-ジクロロ-2, 2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロール又は1, 1-ビス(クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタノール(ケルセン(登録商標))、ヘキサクロロジメチルスルホン、2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン、O, O-ジメチル-O-(3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオアート(Dursban(登録商標))、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン、N-(1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエチルアセトアミド、トリス[2, 3-ジプロモプロピル]イソシアヌラート、2, 2-ビス[p-

クロロフェニル]-1, 1-ジクロロエチレン、及びそれらの異性体、類似体、同族体及び残余化合物(residual compounds)のようなハロゲン化非イオン化合物である。適当な光酸発生剤は欧州特許出願第0164248号及び第0232972にも開示されて、両方を引用により本書に含めるものとする。

【0046】残余化合物は、近縁の不純物又は所定改質剤(合成中得られ、かつ前記化合物を大量に含有する市販製品に少量に存在し得る前記ハロゲン化有機化合物の他の改質剤)を含んでいることを意図とする。

【0047】深紫外露光(即ち、約100~300nm)に特に好ましい酸発生剤には1, 1-ビス(p-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン(DDT)、1, 1-ビス(p-メトキシフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン、1, 1-ビス(クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタノール、トリス(1, 2, 3-メタンスルホニル)ベンゼン及びトリス(トリクロロメチル)トリアジンが挙げられる。

【0048】陰画調レジスト系には、レジストのレリーフ像の解像度を高めるため、アミン基剤架橋剤を塩基性物質として使用し得る。更に、架橋剤の塩基性度は、塩基が、発生される光酸を室温で保持し、次いで露光後ベークの高めた温度で活性化量の酸を放出するようにしなければならない。露光後ベーク温度で少くとも若干の光発生酸を放出する適当な架橋剤としては、高度メチル化メラミン-ホルムアルデヒド、部分メチル化メラミン-ホルムアルデヒド並びに混合エーテル及びブチル化メラミン樹脂のようなメラミン-ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。これらのメラミン-ホルムアルデヒド樹脂中、Cymel 303(American Cyanamid Co.から市販品を入手し得る)が特に好ましい。

【0049】露光ステップと露光後ベーク加工ステップの間の時間の遅延が長引いた場合でも光酸発生組成物は十分解像されたレリーフ像を提供することができるが見出された。その場合組成物はヘキサメトキシメチルメラミン(時により本書中「HMMM」と称する)の架橋剤、遊離アミン部分を含有するHMMMの加水分解誘導体及びHMMMの二量体と三量体を含むHMMMの縮合物から成る。このようなHMMM誘導体はJ. H. Dijkら、Proc. XVth FATIPEC Congr., 11, 326ページ(1980)に記載されていて、引用によりその内容を本書に含める。HMMMの純粋な試料を光酸発生組成物中で唯一の架橋剤として(即ち、加水分解HMMM誘導又はHMMM縮合物を存在させないで)使用する場合、HMMM、加水分解HMMM誘導体及びHMMM縮合物から成り、おおむね匹敵し得る組成物から形成されるレリーフ像の解像度に対して解像度の劣るレリーフ像が得られることも見出された。このことは加水分解されないHMMMのモノマーは光発生酸と錯化せず、それで光発生酸の拡散を制限しないことを示すと考えられる。ひいては、



この結果は加水分解HMMM誘導体及び／又はHMMMの二量体と三量体のようなHMMM縮合物が光発生酸と効果的に錯化すること、及び活性化量の酸が露光後ピーク温度で前記錯体から放出されることを示すと考えられる。従って、本発明による好ましい陰画作用放射感受性組成物はHMMMと、HMMM縮合物と、光発生酸と効果的に錯化することができる1個以上のアミン基を含有するHMMMの加水分解誘導体とから成る。American Cyanamid Co. から入手されるCymol 303 は、HMMMと共に1個以上のアミン基を含有するHMMMの加水分解誘導体とHMMMの二量体及び三量体のようなHMMM縮合物との両方から成ることを特記する。

【0050】図形化したレジスト画像の解像度を高めるには、前記型の極性化合物をメラミンホルムアルデヒド樹脂のような架橋剤と一緒にしても使用し得る。用語「錯化極性化合物」、又はアミンに特定する場合「錯化アミン」とは、放射感受性組成物の慣用成分と組合せ、及び添加により使用する前記の本発明の極性化合物を本書では意味すると定義する。たとえば、陽画作用組成物では、錯化極性化合物は所定物質（つまり、樹脂結合剤、酸発生剤並びに組成物の分光的応答を拡大するための慣用の試料及び慣用の増感剤のような他の慣用の添加剤）以外の組成物の成分である。陰画作用組成物では、錯化極性化合物は、メラミン樹脂若しくは他の基本架橋剤、樹脂結合剤、酸発生剤、慣用増感剤、慣用試料又は組成物の他の慣用成分、以外の組成物の成分である。アミンは陰画フォトレジスト中で基本架橋剤と組合せて使用する好ましい錯化極性化合物であって、メラミン樹脂の基本架橋剤と組合せてイミダゾールの錯化極性化合物を含む陰画フォトレジストは特に好ましい。

【0051】メラミン架橋剤とフェノール基樹脂結合剤を使用する陰画フォトレジストは光活性化の時ハロゲン化水素（たとえばHBr）を得る多くの酸発生剤を用いて幾分限られた解像度をもたらすことがしばしばある。ハロゲン化水素発生剤の例にはトリス〔2, 3-ジプロモプロピル〕イソシアヌレートが挙げられる。このような解像度問題は、露光と露光後ピーク架橋反応の間の合間の未露光領域への光発生ハロゲン化水素の拡散から少くとも一部生じると考えられる。適当な極性化合物をハロゲン化水素発生剤化合物を含有するこのようなフォトレジスト組成物に混和することにより、解像度は改良される。ハロゲン化水素発生剤化合物を含有するレジストに添加するために好ましい極性化合物には前記アミンが挙げられる。

【0052】本発明組成物は一般にフォトレジスト及び他の光硬化性組成物の製造のための先行技術操作によって製造される。液体塗膜組成物には、組成物の固体を溶媒に溶解するのが慣例である。使用する溶媒は本発明の一部を構成しない。しかしながら、例示の目的で、有用な溶媒には、グリコールエーテル、たとえばエチレング

リコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、メトキシベンゼン等；セロソルブ（登録商標）エステルたとえばメチルセロソルブアセタート、エチルセロソルブアセタート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート；芳香族炭化水素たとえばトルエン、キシレン等；ケトンたとえばアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン；エステルたとえば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル、イソ酪酸イソブチル及びブチラクトン；アミドたとえばジメチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン及びジメチルホルムアミド；塩素化炭化水素たとえば塩化メチレン、二塩化エチレン、1, 1, 1-トリクロエタン、クロロベンゼン；及びO-ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジメチルスルホキシド、アルコールたとえばジアセトンアルコール並びに前記の混合物が挙げられる。

【0053】前記型の1個以上の極性化合物を約0.05〜5.0重量%の量で慣用のフォトレジスト組成物に添加する場合、有効な結果（たとえばレリーフ増の解像度の向上）を得ることができるけれども、有効量は使用される個々の組成物と極性化合物に伴って変り得ることを明らかにしなければならない。

【0054】本発明の液体塗膜組成物の全固形分は配合品の約60重量%を超越せず、固形分は全組成物の約10〜50重量%の間とすることが好ましい。

【0055】本発明組成物は慣用方法でかつ慣用目的に使用される。本発明の液体塗膜組成物はたとえば回転、浸漬、ローラー塗又は他の慣用の塗布方法により支持体に塗布される。スピン塗布の場合、塗膜溶液の固形分は、使用される特定の回転装置、溶液の粘度、回転機の種類及び回転時間量に基づいて所望のフィルムの厚さを得るように調整することができる。

【0056】本発明組成物はフォトレジストを用いて塗布することを伴う方法に慣用される支持体に塗布される。たとえば、本発明組成物はマイクロプロセッサ及び他の集積回路素子の製造用に珪素又は二酸化珪素ウェーハ上に塗布し得る。アルミニウム-酸化アルミニウム及び窒素珪素ウェーハも本発明組成物を用いて塗布することができる。本発明組成物のもう一つの適当な用途は技術的に認められた操作により平面化用の層として又は多重層の形成用としてである。

【0057】典型的フォトレジスト塗布には、表面上に本発明組成物を塗布した後、好ましくはレジスト塗膜が不粘着性になるまで露光前軽ピークに付す（即ち、約90℃まで加熱して溶媒を除去する）。その後で、慣用方法によりマスクを介して画像化する。露光はレジスト系の光活性成分を効果的に活性化するのに十分にして、レジスト塗膜層に図形化画像を生じようとする。更に詳細には、露光装置に応じて露光エネルギーを約10〜300mJ

／ $\text{cm}^2$  の範囲にするのが典型的である。活性化放射の波長は、所与の放射感受性組成物の光活性成分と共に変化するのは当然であって、当業者にはよく知られている。放射感受性組成物の分光応答範囲を適当な放射増感剤化合物の使用により拡大することができる。

【0058】露光に続いて、約50℃～約140℃の範囲の温度でバークするのが好ましく、極性化合物と光発生酸の錯体から活性化量の酸を放出させて酸触媒反応を行う。露光後バーク中、極性化合物-光発生酸錯体から放出される酸の活性化量は、放射感受性組成物の塗膜層の露光領域と未露光領域の間に、好ましくは少くとも約10:1、更に好ましくは少くとも約100:1の溶解度格差となる反応の触媒作用をするのに十分であるのが好ましい。その後で、好ましくは無機アルカリ、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水等のような水性基剤現像剤を用いてフィルムを現像する。代りに、コリン基剤溶剤、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドのような第四級アンモニウムヒドロキシド溶液、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン又はメチルジエチルアミンのような種々のアミン溶液、ジエタノールアミン又はトリエタノールアミンのようなアルコールアミン、ピロール、ピペリジンのような環式アミン等のような有機現像剤を使用することができる。一般に、現像は技術上認められた操作に従う。

【0059】現像に続いて、約100℃～約250℃の温度で数分間のバークを所望により行い得る。

【0060】次いで現像して、支持体について、当業界でよく知られた操作により、組成物をはがし取った支持体区域を化学エッチング又はめっきして、塗膜組成物を除去した支持体区域に選択的に加工し得る。超小型電子支持体の製造、たとえば二酸化珪素ウェーハの製造には、適当なエッチング剤にはプラズマガスエッチ及び弗化水素酸エッチング液が挙げられる。本発明の組成物は、このようなエッチング液に高度に耐性であり、それにより1ミクロンより小さい幅を有する線を含む高解像特徴の製造を可能にする。このように加工した後、組成物マスクを公知の除去操作により加工支持体から除去し得る。

【0061】

【実施例】本発明を更に十分説明するため以下の実施例を示すが、開示した特定の実施態様に本発明を限定するように解してはならない。

【0062】実施例を通じて部分水素化ポリ(p-ビニルフェノール)樹脂は日本、東京の丸善石油会社から入手した。これらのポリ(p-ビニルフェノール)の水素化度は単結合に変換された芳香族二重結合の%として、又は同等にヒドロキシシクロヘキシル基に変換されたヒ

ドロキシフェニル基の%として表わされる。この開示を通じて温度はすべて摂氏度とする。

#### 【0063】実施例1

27.5gのジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解した、水素化量10%のポリ(p-ビニル)フェノール(本書中以下「PVP」と称する)10g、*t*-ブチルオキシカルボナト-ビスフェノールA 2g及びトリス(1, 2, 3-メタンスルホニル)ベンゼン 1.5gから成るフォトレジスト組成物を製造した。このレジスト配合剤を慣用のスピンコーターを使用して3個の別々の珪素ウェーハ(本書中以下「第1ウェーハ」、「第2ウェーハ」及び「第3ウェーハ」とする)上に厚さ1.0 $\mu$ に塗布した。ウェーハはそれぞれ90℃で1分間軽くバークし、次いで光源とウェーハの間に可変光学密度マスクを置いたHTG深UV露光ユニットで10秒間露光した。第1ウェーハに、露光と露光後バークの間、5分の間をあげ、第2ウェーハに120分の間をあげ、第3ウェーハに露光と露光後バークの間に24時間の間をあげた。これら3個のウェーハ全部を120℃で1分間露光後バークした。次いで3個のウェーハはMF-321(Shipley Company, マサチューセッツ州 Newton)の販売するテトラメチルアンモニウムヒドロキシド)中で60秒間バッチ現像した。それぞれ5分と60分の間をあげた第1及び第2ウェーハについてはコントラスト曲線は重複した。24時間貯蔵した第3ウェーハについては、露光と露光後バークの間の間隔に応じてレジスト変化の減速が認められた。更に、第3ウェーハの場合、フォトレジストが実際上現像剤に不溶性になった。理論に束縛されたりしないが、この結果は未露光区域の酸の遅い拡散がバークステップ中に露光区域の酸の濃度低下を生じさせ、それにより脱保護された閉塞位の数や露光区域で減少させることを示すと考えられる。

#### 【0064】実施例2

実施例1で製造した50gのフォトレジスト組成物に0.1gのトリイソプロパノールアミンを添加した。このフォトレジストを3個の別々の珪素ウェーハ上に塗布して実施例1の記載と同じ操作により加工した。露光と露光後バークの間に24時間の間をあげた第3ウェーハは、短い間をあげた第1と第2のウェーハに対してコントラスト曲線に変化を示さなかった。この結果によると、光発生酸との塩基錯体はその酸を露光区域に局限して十分な酸濃度を提供し、露光後バーク中*t*-Boc位を脱保護すると考えられる。

#### 【0065】実施例3

10gの水素化10%のPVP、0.75gの精製ヘキサメトキシメチルメラミン及び0.5gのトリス(トリクロロメチル)トリアジンを混合してジエチレングリコールジメチルエーテル 28.25gに溶解することによりフォトレジストを製造した。そのレジストを慣用スピンコーターを使用して3個の別々の珪素ウェーハ上に厚さ1.0 $\mu$ に塗布

した。次いでウェーハを90℃で1分間ベークし、それからGCAALSレーザーステップ5:1エキシマーレーザーステッパーで露光した。第1ウェーハに露光と露光後ベークの間の5分の間をあけ、第2ウェーハに120分の間をあけて第3ウェーハは24時間の間をあけた。3個のウェーハ全部を130℃で1分間露光後ベークした。ウェーハは0.135N MF-312 (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 中で150秒間バッチ現像した。拡散の尺度として、0.5 $\mu$ 特徴の線幅の変化を、露光と露光後ベークの遅延時間中観察した。露光と露光後ベークの間の間隔が増加すると共に線幅変化は増加した。24時間間をあけたウェーハについては、0.5 $\mu$ 線幅は0.2 $\mu$ に減少した。再び理論により束縛されたくないが、レジスト塗膜層の未露光領域への酸の拡散により生じるこの線幅の喪失は露光区域の酸の減少を生じさせ、そのためレジスト層が露光不足であったかのような線幅収縮を生じると考えられる。

\*

## \*【0066】実施例4

実施例3で製造したフォトリジスト組成物50gに、2-メチルイミダゾール0.1gを添加することによりフォトリジスト組成物を製造した。このイミダゾールフォトリジスト組成物を3個の別々の珪素ウェーハに塗布して、第1、第2及び第3のウェーハにそれぞれ5分、120分及び24時間の露光と露光後ベークの間をあけて、実施例3の記載と同じ操作により加工した。現像後、3個のウェーハのどれにも線幅減は認められなかった。この結果は室温の光発生酸とのイミダゾール塩基錯体が酸をレジスト層の露光領域に局限することを証明すると考えられる。

【0067】本発明の前記説明はそれを単に説明するものであって、請求項に記載された本発明の範囲と精神から逸脱することなく変更と変形を行うことができることは当然である。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 F 7/30

7/38

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

7124-2H

7124-2H

F I

技術表示箇所

(72)発明者 アンジエロ・エイ・ラモラ

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・

01776、サドバリー、マールボロ・ロー

ド・9